

## 明細書

## 蛍光体及び真空紫外線励起発光素子

5

技術分野

本発明は、蛍光体及び真空紫外線励起発光素子に関する。

背景技術

蛍光体は、プラズマディスプレイパネル（以下「PDP」とする。）及び希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子、CRTなどの電子線励起発光素子、3波長型蛍光ランプなどの紫外線励起発光素子、X線撮像装置などのX線励起発光素子などに用いられている。例えば、青色蛍光体として、Euを付活剤とするアルミニン酸塩 $BaMgAl_{10}O_{17}$ ：Eu、緑色蛍光体として、Mnを付活剤とするケイ酸塩蛍光体 $Zn_2SiO_4$ ：Mn、赤色蛍光体として、Euを付活剤とするホウ酸塩蛍光体（Y, Gd） $BO_3$ ：Euが知られ、これらの蛍光体は、PDP及び希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子に用いられている。

また、真空紫外線励起発光素子に適した青色蛍光体として、式 $(Ca, Sr)_{0.97}Eu_{0.03}MgSi_2O_6$ で示されるケイ酸塩蛍光体が提案されている（特開平2002-332481号公報）。

発明の開示

本発明の目的は、高い輝度を示す蛍光体を提供することにある。

本発明者らは、高い輝度を示す蛍光体について鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は、Si及びGeからなる群より選ばれる少なくとも1つ及び付活剤としてEuを含有し、かつ、X線吸収端近傍構造（X-ray Ab

sorption Near Edge Structure ; 以下、「XANES」と称する。) スペクトルを1階微分して得られるパターンについて、Eu<sup>2+</sup>に由来するピークの振幅aとEu<sup>3+</sup>に由来するピークの振幅bから次式(1)により算出される比率Rが40%以上である蛍光体を提供する。

5             $R (\%) = [a / (a + b)] \times 100$             (1)

本発明の蛍光体は高い輝度を示すものであり、真空紫外線、紫外線、X線、電子線などを励起起源として発光する素子に用いられる。特に、本発明の蛍光体は、真空紫外線励起により高い輝度を示すので、真空紫外線励起発光素子に好適である。

10          従って、本発明は、前記の蛍光体を含む真空紫外線励起発光素子及び前記の蛍光体の真空紫外線励起発光素子への使用をも提供する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例1、実施例2及び比較例1で得られた蛍光体のX線吸収端近傍構造スペクトルを1階微分して得られたパターンを示す。横軸はX線のエネルギー(単位: eV)を表し、縦軸は強度(任意単位)を表す。

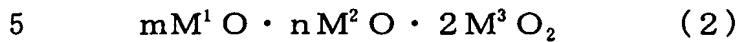
#### 発明を実施するための最良の形態

##### 蛍光体

20          本発明の蛍光体は、珪素(Si)及びゲルマニウム(Ge)からなる群より選ばれる少なくとも1つ、及び付活剤としてユーロピウム(Eu)を含有する。

本発明の蛍光体は、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)及びバリウム(Ba)からなる群より選ばれる少なくとも1つと、マグネシウム(Mg)及び亜鉛(Zn)からなる群より選ばれる少なくとも1つと、Si及びGeからなる群より選ばれる少なくとも1つを含有するケイ酸塩、又は、Ca、Sr及びBaからなる群より選ばれる少なくとも1つと、Mg及びZnからなる

群より選ばれる少なくとも1つと、S<sub>i</sub>及びG<sub>e</sub>からなる群より選ばれる少なくとも1つを含有するゲルマン酸塩であることが好ましい。中でも、蛍光体は、付活剤としてEuを含有する式(2)で示される化合物であることが好ましい。



[式(2)中、 $M^1$ はCa、Sr、及びBaからなる群より選ばれる少なくとも1つ、 $M^2$ はMg及びZnからなる群より選ばれる少なくとも1つ、 $M^3$ はSi及びGeからなる群より選ばれる少なくとも1つである。mは0.5以上、3.5以下であり、nは0.5以上、2.5以下である。]

10 また、本発明の蛍光体は、Eu<sup>2+</sup>及び任意のEu<sup>3+</sup>を含むものであり、X線  
吸收端近傍構造スペクトルを1階微分して得られるパターンについて、Eu<sup>2+</sup>  
に由来するピークの振幅aとEu<sup>3+</sup>に由来するピークの振幅bから前記式（1）  
により算出される比率Rが40%以上、好ましくは60%以上、さらに好ま  
しくは80%以上である。なお、比率Rは、以下の（a）～（d）により求め  
15 られる。

(a) 荧光体のXANESスペクトルを測定して、蛍光体のEuのL3吸収端のスペクトルを求める。通常、EuのL3吸収端は、Eu<sup>2+</sup>に由来するピークが6970 eV付近に検出され、またEu<sup>3+</sup>に由来するピークが6980 eV付近に検出されるので、スペクトルの測定は、両方のピークを含む範囲（例えば、6940 eV～7040 eV）について行う。

(b) 得られたスペクトルを1階微分する。1階微分することにより、バックグラウンドの影響を低減することができる。

(c) 得られたパターン（一階微分曲線）の  $E u^{2+}$  に由来するピークについて、その最大値（山の頂点）とその高エネルギー側に現れる最小値（谷の底）を、それぞれ求め、これらの差を振幅  $a$  とする。同様にして、得られたパターンの  $E u^{3+}$  に由来するピークについて、その最大値（山の頂点）とその高エネルギー側に現れる最小値（谷の底）を、それぞれ求め、これらの差を振幅  $b$  と

する。

(d) 振幅 a と振幅 b から前記式（1）により比率 R を算出する。

### 蛍光体の製造方法

5 本発明の蛍光体は、例えば、次の工程（1）及び（2）を含む方法で製造すればよい。

（1）金属化合物の混合物を焼成して、Si 及びGe からなる群より選ばれる少なくとも 1 つ、及び Eu を含有する蛍光物質を得、

（2）得られた蛍光物質を酸洗浄する。

10 工程（1）の金属化合物は、本発明の蛍光体を構成する金属元素の酸化物、又は、焼成したとき、その金属元素の酸化物となり得る、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩などの化合物であればよい。金属化合物の例としては、

二酸化珪素のようなケイ素化合物、

15 酸化ゲルマニウムのようなゲルマニウム化合物、

酸化ユーロピウムのようなユーロピウム化合物、

酸化カルシウム、炭酸カルシウムのようなカルシウム化合物、

酸化ストロンチウム、炭酸ストロンチウムのようなストロンチウム化合物、

酸化バリウム、炭酸バリウムのようなバリウム化合物、

20 酸化マンガンのようなマンガン化合物、

炭酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウムのようなマグネシウム化合物、

酸化亜鉛のような亜鉛化合物、又はこれらの金属を含む化合物などである。

金属化合物は、高純度（純度約 99 重量%以上）の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩、酸化物であることが好ましい。

25 これらの金属化合物は所定の組成となるように秤量される。例えば、式 Ca<sub>0.92</sub> Sr<sub>0.05</sub> Eu<sub>0.03</sub> Mg<sub>0.02</sub> Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> で示される蛍光体を製造する場合、CaCO<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、SiO<sub>2</sub> を、これらのモル比が 0.92

: 0. 05 : 0. 015 : 1 : 2 となるように混合すればよい。式  $\text{Ca}_{0.78}\text{Sr}_{0.2}\text{Eu}_{0.02}\text{MgSi}_2\text{O}_6$  で示される蛍光体を調製する場合、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$  を、これらのモル比が 0. 78 : 0. 2 : 0. 01 : 1 : 2 となるように混合すればよい。秤量された金属化合物の  
5 混合は、例えば、ボールミル、V型混合機又は攪拌機付き容器を用いて行えばよい。

工程（1）の焼成は、還元雰囲気で行うことが好ましく、例えば、水素を約 0. 1 体積%～約 10 体積%含む窒素 ( $\text{N}_2$ ) 雰囲気下、又は水素を約 0. 1 体積%～約 10 体積%含むアルゴン ( $\text{Ar}$ ) 雰囲気下で行うことが好ましい。  
10 また、高い還元作用を得る観点から、少なくとも 2 種の金属化合物の混合物に適量の炭素を添加し、焼成してもよく、又は少なくとも 2 種の金属化合物と適量の炭素を混合し、これらの混合物を焼成してもよい。焼成は、通常、温度：約 900°C～約 1500°C、時間：約 1 時間～約 100 時間の条件下で行えば  
15 よい。

上記の混合物に、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩のような、高温で分解して酸化物になり得る化合物が含まれる場合、焼成前、混合物を仮焼してもよい。仮焼は、酸化雰囲気（例えば、大気中）、還元雰囲気、いずれで行ってもよい。仮焼は、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物  
20 又はシュウ酸塩に含まれる結晶水を脱離させる温度又は水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物又はシュウ酸塩が酸化物となる温度で行えばよく、通常、約 400°C 以上、約 900°C 未満の範囲で行えばよい。

工程（1）で得られた蛍光物質は、粉碎又は分級してもよい。粉碎は、例えば、ボールミル、振動ミル、ロールミル、ジェットミルを用いて行えばよい。  
25 分級は、沈降槽、ハイドロサイクロン、遠心分離機などの湿式分級機；サイクロン、エアセパレータ、ターボクラシファイアー（商品名、日清製粉株式会社

製) のような乾式分級機を用いて行えばよい。粉碎又は分級を行うことにより、蛍光物質の比表面積を調節することができる。

工程(2)の酸洗浄は、酢酸、シュウ酸のような有機酸；塩酸、硝酸、硫酸  
5 のような無機酸を用いて行えばよい。酸としては、好ましくは塩酸、硝酸、硫酸  
であり、さらに好ましくは塩酸である。酸の水素イオン濃度は、通常約0.  
01 mol/l以上、好ましくは約0.1 mol/l以上であり、通常約5 mol  
◦l/l以下、好ましくは約2 mol/l以下である。

酸洗浄は、例えば、前記の酸に、工程(1)で得られた蛍光物質を浸漬させる  
10 方法で行えばよい。具体的には、酸を入れた容器に、蛍光物質を加えて、蛍  
光物質を酸に浸漬させればよく、さらに容器内を攪拌しながら保持してもよい  
。また、湿式ボールミルに酸と蛍光物質を入れた後、ボールミルを回転させる  
方法で行ってもよい。酸洗浄は、通常、温度：室温(約25°C)～約80°C、  
時間：約10分～約10時間の条件下で行えばよい。

15 酸洗浄して得られた蛍光体は、通常、固液分離され、乾燥される。固液分離  
は、ろ過、吸引ろ過、加圧ろ過、遠心分離、デカンテーションなどで行えばよ  
い。乾燥は、真空乾燥機、熱風加熱乾燥機、コニカルドライヤー、ロータリー  
エバポレータなどを用いて行えばよい。さらに、蛍光体は、粉碎又は分級して  
もよい。

20

### 真空紫外線励起発光素子

本発明の真空紫外線励起発光素子は、上記の蛍光体を含むものであり、通常  
、上記の蛍光体以外に電極を含む。真空紫外線励起発光素子としては、PDP  
、希ガスランプなどが挙げられる。

25 PDPは、背面基板、蛍光体層、透明電極、バス電極、誘電体層及び表面基  
板を含む。このようなPDPは、例えば、特開平10-195428号公報に  
開示されている方法で製造すればよい。

PDPの製造方法として、例えば、次の工程(I)～(IV)を含む方法が挙げられる。

(I)青色発光用、緑色発光用及び赤色発光用の、それぞれの蛍光体について、

蛍光体、バインダー（セルロース系化合物、ポリビニルアルコール）及び  
5 有機溶媒を混合して、蛍光体ペーストを調製する工程、

(II)背面基板の内面の、隔壁で仕切られ、アドレス電極を備えたストライプ状  
の基板表面と隔壁面に、青色発光用、緑色発光用及び赤色発光用の(I)で調  
製した蛍光体ペーストを、それぞれ（スクリーン印刷などによって）塗布  
し、約300°C～約600°Cの温度範囲で焼成し、蛍光体層を形成する工  
程、  
10

(III)得られた蛍光体層に、直交する方向の透明電極およびバス電極を備え、  
内面に誘電体層と保護層を設けた表面ガラス基板を重ねて接着する工程、

(IV)背面基板と表面ガラス基板に囲まれた内部を排気して減圧の希ガス（Xe  
、Neなど）を封入し、放電空間を形成する工程。

15 また、希ガスランプは、原料として上記の蛍光体を用いる以外、公知の方法  
と同様な操作により製造すればよい。

### 実施例

本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に  
20 限定されるものではない。蛍光体の物性は、以下の方法で測定した。

比率R：

XANESスペクトルは、高エネルギー加速器研究機構の放射光実験施設ビ  
ームラインBL-9AのXAFS測定装置を用い、以下の条件で測定した。

25 ・分光器：Si(111)の2結晶分光器、  
・分光器の角度較正：Cu箔のK吸収端において、8980.3eVに現れる  
プレエッジピークを12.7185度とする、

- ・高次光除去：Niコートミラー、
  - ・走査範囲：6940 eV～7040 eV（X線エネルギーとして）、
  - ・入射X線強度I<sub>0</sub>測定：N<sub>2</sub>ガスの17cmの電離箱を使用、
  - ・透過X線強度I測定：混合ガスN<sub>2</sub>/Ar = 85/15の31cmの電離箱
- 5 使用、
- ・積算時間：1秒／点、
  - ・測定モード：透過法

**輝度：**

10 蛍光体を真空槽内に置き、槽内を6.7 Pa ( $5 \times 10^{-2}$  torr) 以下の真空下に保持し、蛍光体にエキシマ146 nmランプ（ウシオ電機株式会社製H0012型）を用いて真空紫外線を照射して、蛍光体を発光させ、そのときの輝度を測定した。

15 BET比表面積：

比表面積測定装置（商品名“フローソーブII 2300型”、島津製作所製）を用いて測定した。

**粒度分布：**

20 粒度分布測定装置（商品名“マスターサイザー2000”、MALVERN製）を用いて測定した。

**実施例1**

25 炭酸カルシウム [CaCO<sub>3</sub>、宇部マテリアルズ株式会社製、純度：99.9%]、炭酸ストロンチウム [SrCO<sub>3</sub>、堺化学工業株式会社製、純度：99.9%]、酸化ユーロピウム [Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、信越越化学工業株式会社製、純度：99.99%]、塩基性炭酸マグネシウム [(MgCO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Mg(OH)<sub>2</sub>

- 5 H<sub>2</sub>O、協和化学工業株式会社製、純度：99%以上]、二酸化珪素 [SiO<sub>2</sub>、日本アエロジル工業株式会社製、純度：99.9%] をCaCO<sub>3</sub> : SrCO<sub>3</sub> : Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : MgCO<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub> のモル比が0.92 : 0.05 : 0.015 : 1.0 : 2.0 となるように秤量し、これらの原料とイソプロピルアルコールを、湿式ボールミルを用いて、4時間混合してスラリーを得た。次いで、スラリー中のイソプロピルアルコールを、エバポレーターを用いて除去し、乾燥した混合粉末を得た。混合粉末をアルミナルツボに入れ、次いで、このアルミナルツボを焼成炉内に置き、水素を2体積%含む窒素雰囲気下、1200°C、2時間焼成し、その後室温まで徐冷して、蛍光物質1を得た。
- 10 得られた蛍光物質1を、ジェットミルを用いて圧搾空気の圧力：1kg/cm<sup>2</sup>の条件下で粉碎した。  
粉碎された蛍光物質1を、水素イオン濃度が1mol/lの塩酸に加えて、スラリーを得、このスラリーをマグネチックスターラーを用いて3時間攪拌した。次いで、スラリーを吸引ろ過により固液分離し、次いで100°Cで減圧乾燥して、蛍光体1を得た。
- 15 この蛍光体1は、Ca<sub>0.92</sub>Sr<sub>0.05</sub>Eu<sub>0.03</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>で示される化合物であり、比率Rが78%、BET比表面積が3.97m<sup>2</sup>/g、平均粒径が1.69μmであった。蛍光体1は、真空紫外線を照射したとき、青色に発光した。蛍光体1の輝度は、(酸洗浄していない) 蛍光物質1の輝度100に対しても、118であった。

## 実施例2

- 炭酸カルシウム [CaCO<sub>3</sub>、宇部マテリアルズ株式会社製、純度：99.9%]、炭酸ストロンチウム [SrCO<sub>3</sub>、堺化学工業株式会社製、純度：99.9%]、酸化ユーロピウム [Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、信越越化学工業株式会社製、純度：99.99%]、塩基性炭酸マグネシウム [(MgCO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Mg(OH)<sub>2</sub> • 5H<sub>2</sub>O、協和化学工業株式会社製、純度：99%以上]、二酸化珪素 [SiO<sub>2</sub>、日本アエロジル工業株式会社製、純度：99.9%] をCaCO<sub>3</sub> : SrCO<sub>3</sub> : Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : MgCO<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub> のモル比が0.92 : 0.05 : 0.015 : 1.0 : 2.0 となるように秤量し、これらの原料とイソプロピルアルコールを、湿式ボールミルを用いて、4時間混合してスラリーを得た。次いで、スラリー中のイソプロピルアルコールを、エバポレーターを用いて除去し、乾燥した混合粉末を得た。混合粉末をアルミナルツボに入れ、次いで、このアルミナルツボを焼成炉内に置き、水素を2体積%含む窒素雰囲気下、1200°C、2時間焼成し、その後室温まで徐冷して、蛍光物質1を得た。
- 10 得られた蛍光物質1を、ジェットミルを用いて圧搾空気の圧力：1kg/cm<sup>2</sup>の条件下で粉碎した。  
粉碎された蛍光物質1を、水素イオン濃度が1mol/lの塩酸に加えて、スラリーを得、このスラリーをマグネチックスターラーを用いて3時間攪拌した。次いで、スラリーを吸引ろ過により固液分離し、次いで100°Cで減圧乾燥して、蛍光体1を得た。
- 15 この蛍光体1は、Ca<sub>0.92</sub>Sr<sub>0.05</sub>Eu<sub>0.03</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>で示される化合物であり、比率Rが78%、BET比表面積が3.97m<sup>2</sup>/g、平均粒径が1.69μmであった。蛍光体1は、真空紫外線を照射したとき、青色に発光した。蛍光体1の輝度は、(酸洗浄していない) 蛍光物質1の輝度100に対しても、118であった。

i O<sub>2</sub>、日本アエロジル工業株式会社製、純度：99.9%] を CaCO<sub>3</sub> : SrCO<sub>3</sub> : Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : MgCO<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub> のモル比が 0.78 : 0.2 : 0.01 : 1.0 : 2.0 となるように秤量した以外は、実施例 1 と同じ操作を行って、蛍光物質 2 及び蛍光体 2 を得た。

5 得られた蛍光体 2 は、Ca<sub>0.78</sub>Sr<sub>0.2</sub>Eu<sub>0.01</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> で示される化合物であり、比率 R が 99%、BET 比表面積が 2.75 m<sup>2</sup>/g、平均粒径が 2.33 μm であった。蛍光体 2 は、真空紫外線を照射したとき、青色に発光した。蛍光体 2 の輝度は、蛍光物質 1 の輝度 100 に対して、122 であった。（酸洗浄していない）蛍光物質 2 の輝度は、蛍光物質 1 の輝度 100 に対して 112 であった。  
10

#### 比較例 1

塩酸に換えて、水素イオン濃度が 10<sup>-7</sup> mol/l (pH=7) の水を用いた以外は、実施例 1 と同じ操作を行って、蛍光体 3 を得た。得られた蛍光体 3  
15 は、比率 R が 37% であり、その輝度は 100 であった。

## 請求の範囲

1. *S i* 及び *G e* からなる群より選ばれる少なくとも 1 つ、及び付活剤として *E u* を含有し、かつ、X線吸収端近傍構造スペクトルを 1 階微分して得られる  
 5 パターンについて、*E u<sup>2+</sup>* に由来するピークの振幅 *a* と *E u<sup>3+</sup>* に由来するピークの振幅 *b* から次式（1）により算出される比率 *R* が 40% 以上である蛍光体。  
 。

$$R (\%) = (a / (a + b)) \times 100 \quad (1)$$

2. 比率 *R* は 60% 以上である請求項 1 記載の蛍光体。  
 10 3. 比率 *R* は 80% 以上である請求項 2 記載の蛍光体。  
 4. 蛍光体は、さらに、*C a*、*S r* 及び *B a* からなる群より選ばれる少なくとも 1 つ、かつ、*M g* 及び *Z n* からなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含有する請求項 1 記載の蛍光体。  
 5. 蛍光体は、付活剤として *E u* を含有する式（2）で示される化合物である  
 15 請求項 1 記載の蛍光体。



[式（2）中、*M<sup>1</sup>* は *C a*、*S r* 及び *B a* からなる群より選ばれる少なくとも

1 つ、

*M<sup>2</sup>* は *M g* 及び *Z n* からなる群より選ばれる少なくとも 1 つ、

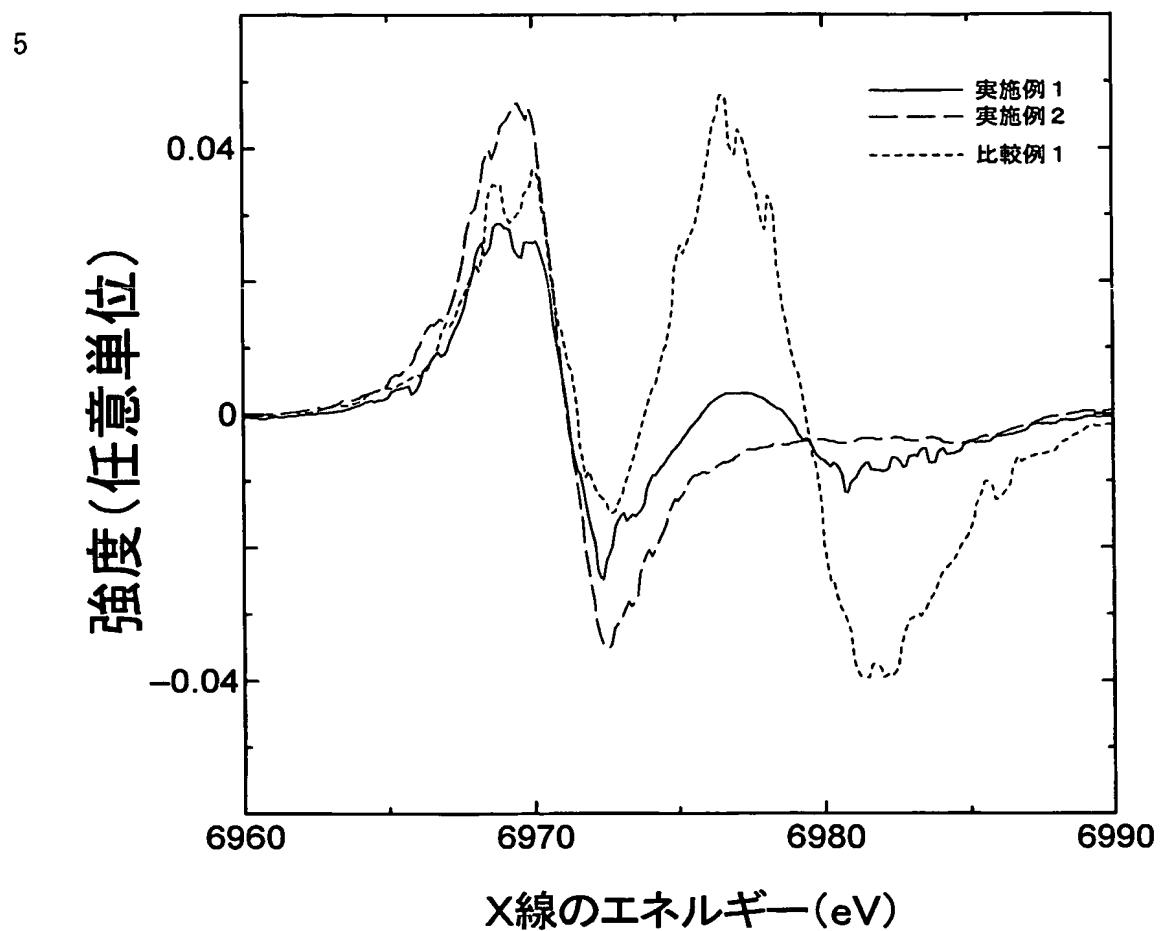
20 *M<sup>3</sup>* は *S i* 及び *G e* からなる群より選ばれる少なくとも 1 つ、

*m* は 0.5 以上、3.5 以下、

*n* は 0.5 以上、2.5 以下である。]

6. 請求項 1～5 のいずれかの蛍光体を含む真空紫外線励起発光素子。  
 7. 請求項 1～5 のいずれかの蛍光体の真空紫外線励起発光素子への使用。

図 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl' C09K11/59

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl' C09K11/59Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1940-1992 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1996  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1992 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JICST (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1193306 A2 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 03 April, 2002 (03.04.02), & JP 2002-332481 A & US 2002-38861 A1 & CN 1345908 A	1-7
X	JP 2003-132803 A (Hitachi, Ltd.), 09 May, 2003 (09.05.03), & CN 1417831 A & US 2003-85853 A1	1-7
X	JP 2003-142004 A (Hitachi, Ltd.), 16 May, 2003 (16.05.03), & CN 1417831 A & US 2003-85853 A1	1-7
X	JP 2003-213254 A (Tosoh Corp.), 30 July, 2003 (30.07.03), (Family: none)	1-7

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
11 November, 2004 (11.11.04)Date of mailing of the international search report  
07 December, 2004 (07.12.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012149

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-27054 A (Kasei Optonix, Ltd.), 29 January, 2003 (29.01.03), (Family: none)	1-7
X	EP 1199757 A2 (Philips Corporate Intellectual Property GmbH), 24 April, 2002 (24.04.02), & DE 10051242 A1 & CN 1349262 A & US 2002-105266 A1 & JP 2002-223008 A	1-7
P,X	US 2004-27047 A1 (Kasei Optonix, Ltd.), 12 February, 2004 (12.02.04), & JP 2004-131677 A2	1-7
P,X	JP 2003-261870 A (Tosoh Corp.), 19 September, 2003 (19.09.03), (Family: none)	1-7
P,X	JP 2004-18679 A (Konica Minolta Holdings Inc.), 22 January, 2004 (22.01.04), (Family: none)	1-7
P,X	JP 2003-261868 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 19 September, 2003 (19.09.03), (Family: none)	1-7

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012149

Claims 1-7 in this application describe a phosphor defined by a desired property that a value calculated from a peak amplitude derived from Eu<sup>2+</sup> and a peak amplitude derived from Eu<sup>3+</sup> is at least 40% for a pattern obtained by the first-order-differentiation of an X-ray absorption end vicinity structure spectrum.

However, since this calculation expression is not generally used for specifying a phosphor and therefore the scope of a phosphor represented by such a calculation expression cannot be specified even allowing for a technical common sense at the time of the application, these claims fail to fulfill the requirement of clearness and conciseness stipulated in PCT Article 6.

In addition, various types of phosphors included in this calculation expression are assumed, however, only two types of phosphors are disclosed in the descriptions of this application; therefore only a limited number of phosphors are disclosed in the description within the meaning of PCT Article 5 and are not supported within the meaning of PCT Article 6.

Accordingly, this search has been carried out mainly on a specific phosphor specifically cited in the descriptions.

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17 C09K11/59

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17 C09K11/59

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1940-1992年
日本国公開実用新案公報	1971-1992年
日本国登録実用新案公報	1994-1996年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

JICST (JOIS)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 1193306 A2(Sumitomo Chemical Company, Limited)2002.04.03 & JP 2002-332481 A & US 2002-38861 A1 & CN 1345908 A	1-7
X	JP 2003-132803 A(株式会社日立製作所)2003.05.09 & CN 1417831 A & US 2003-85853 A1	1-7
X	JP 2003-142004 A(株式会社日立製作所)2003.05.16 & CN 1417831 A & US 2003-85853 A1	1-7
X	JP 2003-213254 A(東ソ一株式会社)2003.07.30 (No Family)	1-7

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

11.11.2004

## 国際調査報告の発送日

07.12.2004

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

田村 聖子

4V 9051

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	JP 2003-27054 A(化成オプトニクス株式会社)2003.01.29 (No Family)	1-7
X	EP 1199757 A2(Philips Corporate Intellectual Property GmbH) 2002.04.24 & DE 10051242 A1 & CN 1349262 A & US 2002-105266 A1 & JP 2002-223008 A	1-7
PX	US 2004-27047 A1(Kasei Optonix, Ltd.)2004.02.12 & JP 2004-131677 A2	1-7
PX	JP 2003-261870 A(Tosoh Corp.)2003.09.19 (No Family)	1-7
PX	JP 2004-18679 A(Konica Minolta Holdings Inc.)2004.01.22 (No Family)	1-7
PX	JP 2003-261868 A(独立行政法人産業技術総合研究所)2003.09.19 (No Family)	1-7

本願の請求の範囲1～7には、X線吸収端近傍構造スペクトルを1階微分して得られるパターンについて、 $E u^2$ に由来するピーク振幅と $E u^3$ に由来するピーク振幅から算出される値が40%以上であるという、所望の性質により定義された蛍光体が記載されている。

しかしながら、当該計算式は、蛍光体を特定するために通常用いられるものではないため、出願時の技術常識を勘案してもそのような計算式で表される蛍光体の範囲を特定できないから、これらの請求の範囲はPCT第6条に規定する明確性の要件を欠いている。

また、当該計算式に含まれる蛍光体には種々のものがあることが推定されるが、本願明細書に開示されている蛍光体は2種類のみであるから、PCT第5条の意味において明細書に開示されたものはごくわずかであり、また、PCT第6条の意味での裏付けも欠いている。

したがって、本調査は、明細書に具体的に記載されている特定の蛍光体にかかるものを中心について述べた。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**